

# PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16479
C08K 3/00, C09D 183/06, C08J 7/04, C09D 4/00		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04720		(61) Bestimmungsstaaten: AU, CN, CZ, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1996 (30.10.96)		Veröffentlicht Mit internationalen Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(30) Prioritätsdaten: 195 40 6230 31. Oktober 1995 (31.10.95) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH (DB/DE); Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Saarwald, D-66123 Saarbrücken (DE).		
(72) Erfinder; und J) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Helmut (DB/DE); Im Königfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE), ARPAC, Erugul (TR/TR); Akdeniz Universität, Faculty of Arts and Sciences, Gaziantep Mak. 1846, sok. No. 5, PK. 750, Tophane, 07200 Antalya (TR), KSLUG, Herbert (DB/DE); Beim Hohenstein Weg 1, D-66346 Pöhlingen (DE), MERNIG, Martin (DB/DE); Mühlentrase 5, D-66287 Fischbach (DE), AHMAD, Zahoor (PK/PK); Quaid-i-Azam University, Dept. of Chemistry, 45320 Islamabad (PK).		
(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		

(54) Titel: COMPOSITES WITH NANOSCALE FILLERS

(54) Bezeichnung: KOMPOSITMATERIALIEN MIT NANOSKALIGEN FÜLLSTOFFEN

(57) Abstract

The invention concerns a method of producing composites with a high interface portion, in which a matrix of optionally surface-modified filler particles having affinity for the matrix phase and a particle size of not more than 200 nm is incorporated in an amount of at least 5 vol %, such that the filler particles are distributed in the matrix phase in a substantially agglomerate-free state. Preferably at least 1 vol % of the matrix phase of the composite produced in this way is in the form of an envelope which surrounds the filler particles and differs from the remainder of the matrix phase in terms of its structure and properties. The high portion of interfacial phase in this composite imparts to this material properties which differ significantly from those of a corresponding composite which has only a slight, or no, interface portion.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil beschrieben, bei dem man eine Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen so einverleibt, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden. Die durch dieses Verfahren erhaltenen Kompositmaterialien weisen vorzugsweise mindestens 30 Volumentprozent der Matrixphase in Form einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle auf, die sich von der Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheiden. Durch den hohen Anteil von Grenzflächenphasen in diesem Kompositmaterial werden diesem Material Eigenschaften verliehen, die sich von denjenigen eines entsprechenden Kompositmaterials mit geringem bzw. ohne Grenzflächenanteil signifikant unterscheiden.

BEST AVAILABLE COPY

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GR	Griechenland	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BV	Bahamas	KG	Kirgisien	SD	Sudan
CA	Kanada	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CF	Zentralafrikanische Republik	KZ	Kasachstan	SG	Singapur
CG	Kongo	LJ	Litauen	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LR	Libanon	SN	Senegal
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Lettland	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	Deutschland	MD	Republik Moldau	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	ML	Mali	UA	Ukraine
EE	Estland	MN	Mongolei	UG	Uganda
FI	Finnland	MR	Mauritanien	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FR	Frankreich	MW	Malawi	UZ	Usbekistan
GA	Gabon			VN	Vietnam

## KOMPOSITMATERIALIEN MIT NANOSKALIGEN FÜLLSTOFFEN

In den frühen 80er Jahren wurde festgestellt, daß nanokristalline Kristalle, wenn sie kompaktiert sind, über ein relativ hohes Grenzflächenvolumen verfügen, das den Werkstoffen besondere Eigenschaften verleiht. Dies wurde jedoch nur für Materialien gefunden, die als einzige Phase eine nanokristalline Phase enthalten, bei der sich die nanokristallinen Teilchen mehr oder weniger berühren. Neben Metallen wurden auch anfängliche Untersuchungen an nanokristallinen Keramiken durchgeführt, bei denen jedoch ähnliche Effekte nicht festgestellt wurden, wenn man von einigen vorläufigen Resultaten absieht, die auf eine erhöhte Deformierbarkeit hindeuteten. Bisher wurden ähnliche Phänomene an Kompositmaterialien mit nanoskaligem Aufbau nicht festgestellt, besonders nicht bei Kompositen, in denen die Matrixphase polymerähnliche Strukturen aufweist. Es ist zwar z.B. bekannt, daß an Grenzflächen zwischen Polymeren und Metallen durch die Wirkung der Grenzflächen Abweichungen von der Kontinuumsstruktur des Polymeren auftreten; die Grenzflächenvolumina bei den üblichen Werkstoffen sind jedoch zu gering, um in irgendeiner Weise das Eigenschaftsprofil, das sich mehr oder weniger additiv aus den einzelnen Komponenten zusammensetzt, zu verändern. Bei gefüllten Polymeren üblicher Art, bei denen Grenzflächen zwischen den Füllstoffteilchen und den Polymeren auftreten, konnte bisher kein nennenswerter Einfluß der Grenzflächen auf die Werkstoffeigenschaften festgestellt werden. Bei Verwendung nanoskaliger Füllstoffe (z.B. disperse Kieselsäure) wurden bisher derartige Effekte ebenfalls nicht festgestellt, vermutlich weil die verwendeten Volumenfüllgrade zur Erzeugung von Grenzflächen-einflüssen nicht ausreichen oder die Grenzflächen keine geeignete Struktur aufweisen oder die Agglomerationsgrade zu hoch waren. Selbst bei gezielten Untersuchungen zur Herstellung von Nanokompositen in anorganisch-organischen Systemen, bei denen postuliert wurde, daß spezielle Grenzflächen aufgetreten sind, wurden keine entsprechenden Effekte gefunden.

Überraschenderweise können erfindungsgemäß Werkstoffe bereitgestellt werden, die sich vom Stand der Technik durch einen sehr hohen Anteil an nanoskaligen Teilchen unterscheiden und die gegebenenfalls auch

durch eine bestimmte Grenzflächenangestaltung einen deutlichen Einfluß der Grenzflächen auf Werkstoff- und Materialeigenschaften haben. An derartigen Werkstoffen werden Abweichungen von den zu erwartenden Eigenschaften gefunden, die nur auf Grenzflächenphasen zurückgeführt werden können. Bestimmt man z.B. den Ausdehnungskoeffizienten bestimmter derartiger Systeme, so stellt man fest, daß dieser deutlich stärker reduziert wird, als dies durch den additiven Effekt von Matrix und Füllstoff zu erklären wäre. Ähnlich verhält es sich mit dem Elastizitätsmodul oberhalb von  $T_g$ , der als Funktion des Füllgrades deutlich nichtlinear erhöht wird, d.h. der E-Modul liegt auf einem wesentlich höheren Niveau, als dies bei gefüllten Polymeren mit ähnlichen Volumenfüllgraden gefunden wird.

Ähnliche Auswirkungen werden auch auf die Temperaturlage des Transformationsbereiches beobachtet. Füllt man z.B. Aramidsysteme mit  $ZrO_2$ , so verschiebt sich der Transformationsbereich aus dem Bereich von 300°C in den Bereich von 400°C, und das bei Volumenfüllgraden im Bereich von 10%, was mit einer "Füllung" der Polymermatrix mit anorganischen Füllstoff im üblichen Sinn nicht zu erklären ist. Ähnliche Ergebnisse wurden mit  $SiO_2$ -gefüllten Methacrylatpolymeren oder Methacrylat-Epoxy-Copolymeren gefunden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Komposite herzustellen, deren Verhalten nicht wie üblich additiv durch die Eigenschaften der beiden Komponenten (z.B. anorganische dispergierte Phase einerseits und organische oder organisch modifizierte anorganische Matrix andererseits) bestimmt wird, sondern durch die Grenzflächenphase. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden werden zu wollen, wird angenommen, daß die Grenzflächenphase über eine Struktur mit höherem Ordnungsgrad als die umgebende Matrix verfügt. Eine direkte Strukturanalyse ist derzeit noch nicht möglich, da es keine Methoden gibt, mit denen diese Strukturen im fertigen Komposit präzise nachgewiesen werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil, bei dem man einen nanoskaligen Füllstoff in einer polymeren Matrix dispergiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen mit

Affinität zur Matrixphase und einer Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm in einer Menge von mindestens 5 Volumenprozent so einverleibt, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden.

Durch dieses Verfahren erhältliche Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit, daß die in einer bestimmten Mindestmenge in die Matrixphase einzuverleibenden nanoskaligen Füllstoffteilchen eine Affinität zur Matrixphase aufweisen und daß sie agglomeratfrei in der Matrixphase verteilt werden. Nur so kann sichergestellt werden, daß in den Kompositmaterialien ein hoher Grenzflächenanteil vorliegt, d.h. ein hoher Prozentsatz der Matrixphase an der Bildung von Grenzflächenphasen teilnimmt, die sich von dem Rest der Matrixphase (deren Struktur derjenigen einer ungefüllten Matrix gleicht) in ihrer Struktur und in ihren Eigenschaften unterscheiden. Diese Grenzflächenphasen umgeben die Füllstoffteilchen gleichsam wie eine Hülle. Ihr Anteil kann bei organischen Polymeren als Matrix z.B. dadurch bestimmt werden, daß man die Matrix des Kompositmaterials unter Umgebungsbedingungen mit einem Lösungsmittel für die Matrixphase so weit wie möglich löst. Der Teil der Matrixphase, der sich nicht mehr lösen läßt, stellt die Grenzflächenphase dar, d.h. den Teil der Matrix, der mit den Füllstoffteilchen in (starke) Wechselwirkungen getreten ist. Bei diesen Wechselwirkungen kann es sich sowohl um kovalente Bindungen zwischen an den Oberflächen der Füllstoffteilchen befindlichen Gruppen (die auch von einem gegebenenfalls eingesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel stammen können) und damit reaktiven Gruppen in den Matrix-Molekülen als auch um nicht-kovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und elektrostatische Anziehung handeln. Somit ist unter dem Begriff "Affinität zur Matrixphase" die Fähigkeit der Füllstoffteilchen zu verstehen, mit den Molekülen der Matrixphase die oben genannten oder ähnliche Wechselwirkungen einzugehen, die stark genug sind, um eine gewisse Orientierung der Matrix-Moleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft der Oberflächen der Füllstoffteilchen zu bewirken und gleichzeitig für eine Bindung oder zumindest

eine starke Anziehung zwischen der Oberfläche der Füllstoffteilchen und den Molekülen der Matrixphase zu sorgen. Diese Affinität zwischen Füllstoffteilchen und Matrixphase sorgt auch dafür, daß die Füllstoffteilchen im wesentlichen isoliert voneinander, d.h. ohne Bildung von Agglomeraten aus mehreren Primärteilchen, in der Matrixphase vorliegen. Dies gewährleistet, daß die Kontaktfläche zwischen Füllstoffteilchen und Matrixphase - und somit auch der Grenzflächenphase - unter den gegebenen Bedingungen maximal wirkt.

Wie bereits oben erwähnt, wurde erfindungsgemäß überraschenderweise gefunden, daß man bei agglomeratfreiem Einbau nanoskaliger Teilchen in organische bzw. organisch modifizierte anorganische polymere Matrices einen bis dahin unbekannten qualitativen Sprung in z.B. den mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften erzeugen kann, der die Gebrauchseigenschaften derartiger Kompositmaterialien nachhaltig verbessert.

Entscheidend dafür ist, daß man den nanoskaligen Füllstoff nicht als agglomeriertes Pulver sondern in Form einer stabilisierten, (im wesentlichen) agglomeratfreien Suspension in die Matrixphase integriert und (gegebenenfalls durch eine geeignete Oberflächenmodifikation der Teilchen) den agglomeratfreien Zustand auch im endgültigen Kompositmaterial beibehält. Dies geschieht z.B. durch eine Anpassung der Polarität von Matrix und Füllstoffteilchen. Auf diese Weise treten Matrix und Füllstoffteilchen aber auch in relativ starke Wechselwirkungsbeziehungen, die zu Grenzflächenstrukturen im fertigen Kompositmaterial führen, die vermutlich für die beobachteten qualitativen Eigenschaftsänderungen verantwortlich sind. Hilfreich kann auch die Verwendung mechanischer Kräfte wie z.B. Scherwirkung bei gleichzeitiger Anwendung oberflächenmodifizierender Substanzen sein. Der nanodisperse Einbau wirkt sich vermutlich in zweifacher Weise aus:

Zum einen führt er zu Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Matrix, die das Matrixmaterial an den inneren Grenzflächen zu den Partikeln verändern und so zur inneren Grenzflächenstruktur mit neuen Eigenschaften führen. Zum anderen wird durch den nanoskaligen Einbau bewirkt, daß der Volumenanteil dieser inneren Grenzflächen am gesamten Kompositmaterial durch die große Oberfläche der Nanopartikel

so groß wird, daß die den Grenzflächen(bereichen) zuzuschreibenden Eigenschaftsänderungen auch makroskopisch deutlich beobachtbar werden.

Diese Art der Nanokompositierung erreicht man z.B. dadurch, daß man entweder von naturgemäß agglomerierten Pulvern ausgeht und durch Perrierung in einem geeigneten (matrixfremden) Medium die weichen Agglomerate dauerhaft bricht (z.B. unter Verwendung von Methacrylsäure(estern)) oder daß man von vornherein stabilisierte nanoskalige Suspensionen (z.B. Kieselsäure) einsetzt. Auch hier ist jedoch entscheidend, daß man (z.B. durch geeignete Oberflächenmodifizierung) den agglomeratfreien Zustand im fertigen Kompositmaterial aufrechterhält, um die oben beschriebene kausale Kette zur Erzeugung der neuen Eigenschaften zu realisieren.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie durch eine innere Grenzflächenphase neue mechanische und thermomechanische Eigenschaften aufweisen, z.B. einen verringerten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit, und ihre optischen Eigenschaften durch die Nanopartikel in weiten Bereichen einstellbar sind; insbesondere ist es möglich, trotz hohem Füllgrad völlig transparente Kompositmaterialien zu realisieren.

erfindungsgemäß einsetzbare Materialien für die Matrixphase umfassen sich beliebige bekannte organische und anorganische polymere Substanzen. Auch organisch modifizierte anorganische Polykondensate sind als Matrixphase einsetzbar.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders vorteilhaft einsetzbare Matrix-Materialien sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polyacrylamide, Polycarbamide, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral, entsprechende Copolymere, z.B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyacrylate, Polycarbonate, Polyether, z.B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide, Fluorpolymere, Polysiloxane, Organopolysiloxane oder mit Metallen

und Übergangsmetallen gebildete Heteropolysiloxane, wie sie z.B. in den EP-A-36648 und EP-A-223067 beschrieben sind, sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Polymere, soweit sie miteinander verträglich sind. Anstelle der genannten Polymere können auch deren Oligomere und/oder Vorstufen (Monomere) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden nanoskaligen Füllstoffeilchen sind vorzugsweise (zumindest partiell) anorganischer Natur.

Bei den nanoskaligen anorganischen Teilchen handelt es sich z.B. um Oxide wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; Sulfide wie  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnS}$ ; Selenide wie Gase,  $\text{CdSe}$  oder  $\text{ZnSe}$ ; Telluride wie  $\text{ZnTe}$  oder  $\text{CdTe}$ ; Halogenide wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CdI}_2$  oder  $\text{PbI}_2$ ; Carbide wie  $\text{CeC}_2$ ; Arsenide wie  $\text{AlAs}$ , Gase oder Gase; Antimonide wie  $\text{InSb}$ ; Nitride wie  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ ; Phosphide wie  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ; Carbonate wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ ; Carboxylate, z.B. Acetate wie  $\text{CH}_3\text{COONa}$  und  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ; Phosphate; Sulfate; Silicate; Titanate; Zirkonate; Aluminate; Stannate; Plumbate und entsprechende Mischoxide, z.B. binäre, tertiäre oder quaternäre Kombinationen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ebenfalls geeignet sind z.B. Mischoxide mit Perowskit-Struktur wie  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{PbTiO}_3$ . Außerdem können organisch modifizierte anorganische Teilchen wie z.B. partikuläre Polymethylsiloxane, methacrylfunktorialisierte Oxidpartikel und Salze der Methylphosphorsäure verwendet werden. Es können aber auch Metallkolloide verwendet werden, die üblicherweise über die Reaktion von Metallsalzen und Oberflächenmodifizierung mit Liganden wie Aminosilanen, Mercaptosilanen usw. hergestellt werden können (z.B. Au, Ag, Pt, Cu, Co, Ni, Pd).

Die Herstellung dieser nanoskaligen Partikel kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammhydrolyse, Flammpyrolyse und Plasmaverfahren (siehe A.N. Dubrovina et al., Kristallografiya, 26(1981) 637-639), Kolloidtechniken (siehe E. Matijevic, "Preparation and Interaction of Colloids of Interest in Ceramics" in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Hsg.: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York (1988) 429, und andere Publikationen von E. Matijevic et al.), Sol-Gel-Prozesse (siehe R. Näs, H. Schmidt,

Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 329-333; M.A. Anderson et al., Journal of Membrane Science, 39 (1988) 243-258], kontrollierte Nucleations- und Wachstumsprozesse [siehe z.B. L. Spanhel und M.A. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 113 (1991) 2826-2833; Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York 1979], MOCVD-Verfahren [siehe G.B. Springfellow "Organometallic Vapor Phase Epitaxy; Theory and Practice", Academic Press, New York (1989), Emulsionsverfahren (siehe DE 4118185 Al) und die in den DE 4130550 Al und DE 4133621 Al beschriebenen Verfahren.

Die nanoskaligen Partikel haben eine Teilchengröße von maximal 200 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und insbesondere 5 bis 20 nm. Sie bestehen vorzugsweise aus anorganischen Materialien mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wobei Materialien mit einem Ausdehnungskoeffizienten  $< 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  besonders bevorzugt sind. Einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  haben z.B.  $\text{SiO}_2$ -Partikel, die beim Dispergieren in der polymeren Matrix den zusätzlichen Vorteil einer thixotropen Wirkung besitzen. Dieser thixotrope Effekt beruht vermutlich auf der Ausbildung eines perkollierenden Gerüsts, bei dem die Partikel miteinander in Berührung sind. Die Viskositätsverändernden Eigenschaften der nanoskaligen Teilchen lassen sich durch geeignete Oberflächenmodifizierung einstellen. Besonders bevorzugt sind stabilisierte kolloidale, nanodisperse Sole von anorganischen Teilchen wie z.B. Kieselsole der Fa. BAYER,  $\text{SnO}_2$ -Sole der Fa. Goldschmidt,  $\text{TiO}_2$ -Sole der Fa. MERCK,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Sole der Fa. Nissan Chemicals oder Aerosoldispersionen der Fa. DEGussa.

Der Volumenanteil der nanoskaligen Teilchen in dem Kompositmaterial beträgt gewöhnlich 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% und insbesondere 15 bis 20 Vol.-%, bezogen auf Füllstoff plus Matrix.

Zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen können z.B. Stoffe verwendet werden, die mehrere Funktionen (z.T. parallel) erfüllen können. Sie können z.B.

1. Die Agglomeration der Teilchen bei der Kompositherstellung verhindern;
2. Das rheologische Verhalten der Komposite auch bei sehr hohen Füllgraden (z.B.  $\geq 20 \text{ Vol.-%}$ ) durch Einstellen der Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen und der Matrix und/oder anderen benachbarten Teilchen den Erfordernissen anpassen;
3. Trotz sehr hoher Füllgrade die Transparenz des Füllstoffs vor allem im VIS-NIR-Bereich aufrechterhalten;
4. Durch Reaktionen mit der Matrix und/oder anderen Teilchen die mechanischen, thermomechanischen und die adhäsiven bzw. kohäsiven Eigenschaften der Kompositmaterialien im fertigen (ausgehärteten) Zustand in weiten Bereichen einstellen.

Als Oberflächenmodifikator wird vorzugsweise eine oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Füllstoffteilchen vorhandenen Gruppen und der polymeren Matrix reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eingesetzt. Zu diesem Zweck eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten nanoskaligen Teilchen und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung mit der Matrix. So kann z.B. zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der Füllstoffteilchen eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen und

C-H-acide Gruppierungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Demgemäß sind Beispiele für bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise dicarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure) sowie deren Ester (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester) und Amide, z.B. Methylmethacrylat.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind quartäre Ammoniumsalze der Formel  $NR^1R^2R^3R^4X^-$  worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen und X<sup>-</sup> für ein anorganisches oder organisches Anion steht; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $R_3-NH_2$ , worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und 1-Propyl und Butyl) und Ethylenpolyamine (z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, ...); Aminosäuren; Imine;  $\beta$ -Dicarboxylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester; Silane, insbesondere Organosiloxane, wie z.B. diejenigen, die zur Oberflächenmodifizierung von kolloidaler Kieselsäure eingesetzt werden (z.B. solche der allgemeinen Formel  $R_4-Si(OR')_m$  worin die Gruppen R und R' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen und m 1, 2, 3 oder 4 ist); und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist.

Zur elektrostatischen Stabilisierung der nanoskaligen Füllstoffteilen können z.B. auch die für diesen Zweck bekannten Verbindungen wie z.B. NaOH, NH<sub>3</sub>, KOH, Al(OH)<sub>3</sub> eingesetzt werden, sofern sie mit

der polymeren Matrix verträglich sind.

Die fertigen Polymere (und/oder deren Ausgangsmaterialien) für die Matrix, die nanoskaligen Füllstoffteilchen und (gegebenenfalls) die oberflächenmodifizierenden Stoffe können entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel und/oder in Wasser eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Butanol, Ketone wie Aceton, Ester wie Ethylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran und aliphatische, aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Kompositmaterialien kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Beispielsweise kann man die nanoskaligen Partikel in einem der oben genannten Lösungsmittel und/oder einer der oben genannten polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen dispergieren, z.B. unter Rühren oder mittels Ultraschall. Die erhaltene Dispersion wird dann mit dem Polymer (bzw. dessen Ausgangsmaterialien) für die Matrix entweder als solchem oder verdünnt mit einem Lösungsmittel vermischt. Das zum Verdünnen verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem für die Dispersion verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar. Selbstverständlich können die nanoskaligen Partikel auch in einer Lösung des Polymers oder dessen Ausgangsmaterialien dispergiert werden. Alternativ können das Polymer bzw. die das Polymer liefernden Verbindungen in einer stabilisierten Dispersion (wässrig oder nichtwässrig) der nanoskaligen Teilchen gelöst oder gemischt werden, gegebenenfalls unter Zusatz der oberflächenmodifizierenden Stoffe.

Im Falle der Verwendung von (organischen) polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen enthält das Kompositmaterial ferner einen Polymerisations-, Polyadditions- und/oder Polykondensationskatalysator, der die Vernetzung und Härtung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann (kollektiv als "Vernetzungsiniziator" bezeichnet).

Als Photoiniziatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter

eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure<sup>®</sup> 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure<sup>®</sup> 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure<sup>®</sup>-Typ; Darocur<sup>®</sup> 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methyl-thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzylidimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzozuberone.

Als thermische Initiatoren kommen u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzolat und Azobisisobutyronitril.

Der Vernetzungsinitiator wird, wenn eingesetzt, gewöhnlich in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die genannte Zusammensetzung, angewandt.

Zur Erhöhung der Viskosität oder zur Herstellung lösungsmittelfreier Komposite können die Lösungsmittel teilweise oder vollständig entfernt werden.

Das fertige Kompositmaterial kann dann in üblicher Weise weiterverarbeitet werden, z.B. durch Bildung eines Formkörpers oder Auftragen auf ein Substrat in Form einer Beschichtung, gegebenenfalls gefolgt von einer Trocknung und/oder Härtung.

Falls das Kompositmaterial eine vernetzbare Verbindung enthält, wird diese in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsinitiators thermisch und/oder durch Bestrahlung (z.B. mit einer UV-Lampe oder einem Laser) vernetzt und gehärtet.

Die Härtungsbedingungen (Temperatur, UV-Wellenlänge etc.) richten sich nach den Zerfallsbedingungen des Vernetzungsinitiators.

In dem durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Kompositmaterial liegen vorzugsweise mindestens 30 Volumenprozent der Matrixphase in Form einer Grenzflächenphase, d.h. einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vor, die sich vom Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheidet. Besonders bevorzugt macht die Grenzflächenphase mindestens 50 und insbesondere mindestens 75 Volumenprozent des gesamten Matrixphase aus. Noch bevorzugter ist ein Anteil der Grenzflächenphase an der Matrixphase von mindestens 90 und insbesondere mindestens 95 Volumenprozent.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in irgendeiner Weise zu beschränken.

#### Beispiel 1

8,05 ml kolloidales, wässriges Kieselsol (NISSAN-Snowtex, 50 Gewichtsprozent SiO<sub>2</sub>, Teilchengröße ca. 20 nm) werden mit 10,5 ml Tetraethoxysilan (TEOS) stark gerührt und anschließend werden 0,212 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. In einer exothermen Reaktion wird die zweiphasige Mischung durch gebildetes Ethanol in ca. 2 bis 4 Minuten einphasig. Etwa 2 Minuten nach erfolgter Homogenisierung werden 15,26 ml  $\beta$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan (GPTS) zugesetzt und es wird 2 weitere Stunden gerührt. Daraufhin werden zwecks Verdünnung 30 ml Ethanol zugesetzt. Vor der Verwendung der resultierenden Mischung als Beschichtungszusammensetzung werden 0,56 ml Methylimidazol als Starter der Epoxy-Vernetzung zugesetzt. Mit der resultierenden Zusammensetzung werden Polycarbonat-Platten (10 x 10 cm; Bayer-Apec HT) durch Rakeln beschichtet (Schichtdicke 20 bis 50  $\mu$ m) und die resultierende Beschichtung wird bei 160°C 6 Stunden lang thermisch verdichtet.

Die Beschichtung zeigt vor schwarzem Hintergrund bei Auflicht eine leichte Trübung. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 3 bis 4%.

#### Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden anstelle

von Methylimidazol 5 ml einer Mischung von 94,2 ml  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und 60,27 ml alkoholischem  $\text{SiO}_2$ -Sol (NISSAN, MA-ST, 30 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ , Teilchengröße etwa 10 nm) als Starter der Epoxy-Vernetzung eingesetzt (Zwei-Komponentensystem).

Die resultierenden Beschichtungen zeigen vor schwarzem Hintergrund Auflicht eine leichte Trübung. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4 bis 5%.

#### Beispiel 3

20 ml APTES und 20 ml alkoholisches  $\text{SiO}_2$ -Sol (siehe Beispiel 2) werden gemischt und 2 Stunden lang gerührt. Anschließend werden 7,43 g Pyromellitsäuredianhydrid und 1,4 ml Wasser zugegeben. Die anfangs zähe Masse verflüssigt sich innerhalb weniger Minuten und kann zum Beschichten verwendet werden. Die Beschichtung und Verdichtung erfolgen wie in Beispiel 1.

Die resultierenden Beschichtungen sind klar, gelblich und zeigen eine Photochromie von gelblich nach grün im Sonnen- und UV-Licht.

Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4 bis 5%.

#### Beispiel 4

(a) Herstellung von nanoskaligen  $\text{TiO}_2$ -Teilchen (in alkoholischen Lösungsmitteln)

57,10 g n-BuOH werden in einem 250 ml Rundkolben mit 51,73 g Tetraethyltitanat versetzt. Zwecks Hydrolyse und Kondensation des Titanalkoxids gibt man der Mischung langsam 5,55 g HCl (37 Gewichtsprozent) zu und rührt danach 5 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung tropfenweise mit 3,76 g konzentrierter Perchlorsäure (60 Gewichtsprozent) und rührt danach weitere 10 Minuten. Der niedrigeviskosen, klaren Mischung tropft man 9,82 g Aluminiumtributanolat zu.

(b) Herstellung einer wäßrigen Böhmite-Suspension

In einem 100 ml Rundkolben legt man 66,42 g 0,1 M HCl vor und gibt dann portionsweise 6,64 g Böhmite (Disperal Sol F3, Fa. Condea) zu. Anschließend wird die Suspension ca. 20 Minuten lang mit Ultraschall behandelt.

(c) Herstellung eines Beschichtungssols

In einem 250 ml Rundkolben werden 16,96 g Phenyltriethoxysilan, 83,46 g GPTS und 29,47 g TEOS gemischt und dann mit 16,53 g wäßriger Böhmite-Suspension (siehe (b) oben) versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf ihr unter Eiskühlung das wie oben unter (a) hergestellte alkoholische  $\text{TiO}_2$ -Sol zuge tropft wird. Die resultierende Mischung wird noch 2 Stunden unter Eiskühlung gerührt und dann mit 56,53 g Böhmite-Suspension versetzt.

Das transparente Beschichtungssol wird über Standardbeschichtungsverfahren wie z.B. Schleuder-, Tauch- und Sprühbeschichtung auf Kunststoffsubstrate aufgebracht. Die Aushärtung des Beschichtungsmaterials erfolgt chemisch bei 90 bis 150°C.

Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g Aufleggewicht) beträgt weniger als 2%.

#### Beispiel 5

$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) wird mit 30 Gewichtsprozent Böhmite versetzt und anschließend stöchiometrisch mit 0,1 n HCl vorhydrolysiert. Nach ca. zwanzigstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die anfangs milchige Suspension klar und es entsteht ein transparentes Sol. Anschließend wird das Sol mit 2-Isopropoxyethanol im Verhältnis 1:1, bezogen auf die eingewogene Menge an MPTS, verdünnt, woran sich die Zugabe von Triäthylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) im Gewichtsverhältnis 1:2 bezogen auf MPTS anschließt. Schließlich wurden 2 Gewichtsprozent tert.-Butylperbenzoat bezogen auf MPTS + TEGDMA, zugesetzt. Mit der



resultierenden Beschichtungszusammensetzung werden Polycarbonat-Platten durch Tauchbeschichtung in einer Schichtdicke von 8 bis 9 µm beschichtet. Die beschichteten Substrate werden 3 bzw. 20 Stunden bei 150°C im Trockenschrank ausgehärtet. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4%. Die Ritzhärte ist etwa 12 g.

#### Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß MPTS durch GPTS ersetzt wird und kein TEGDMA eingesetzt wird (Schichtdicke 5 bis 6 µm).

Der Streulichtverlust beträgt etwa 2% und die Ritzhärte beträgt etwa 30 g.

#### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil, bei dem man einen nanoskaligen Füllstoff in einer polymeren Matrix dispergiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen mit Affinität zur Matrixphase und einer Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm in einer Menge von mindestens 5 Volumenprozent so einverleiht, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen eine Teilchengröße von nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 20 nm aufweisen.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen der Matrix in einer Menge von mindestens 10 und insbesondere mindestens 15 Volumenprozent einverleiht werden.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein organisches oder ein organisch modifiziertes anorganisches Polymer bzw. Polykondensat ist.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen von anorganischer Natur sind und insbesondere auf Oxiden von Si, Ti, Zr, Al, Sn und/oder Sb basieren.
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Matrix in Anwesenheit der Füllstoffteilchen herstellt.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstoffteilchen in einer die Matrix und gegebenenfalls Oberflächenmodifizierungsmittel für die Füllstoffteilchen enthaltenden Lösung dispergiert und das

17

Lösungsmittel entfernt.

8. Kompositmaterial, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7.

Kompositmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 30 Volumenprozent der Matrixphase in Form einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vorliegen, die sich vom Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheidet.

10. Kompositmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 und insbesondere mindestens 75 Volumenprozent der Matrixphase in Form der die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vorliegen.

11. Verwendung des Kompositmaterials nach irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10 zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No.  
PCT/EP 96/04720A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08K3/06 C09D183/06 C08J7/04 C09D4/00B. FIELD(S) SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08K C09D C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 094 801 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 23 November 1983 see claims 1-6; examples 20-22	1-4, 11
X	EP 0 202 180 A (CELLULOSE SA) 20 November 1986 see column 4, line 19 - line 30; claims; examples	1-8, 11
X	WO 93 07179 A (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINSU) 15 Apr 1 1993 see page 10, line 20 - line 29; claims 9, 10; examples 35-39	1-8, 11
X	JP 01 240 581 A (KYOKA GAS CHEM IND CO LTD) 26 September 1989 see claims 1, 4; table 1	1-8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## Special categories of cited documents:

- \* "X" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"F" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may then be cited on priority claims or which is relevant to the prior art in the field of search or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- T "Last document published after the international filing date which is relevant to the prior art in the field of search or other special reason (as specified) and which is cited to understand the principle or theory underlying the invention  
X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or the document is taken alone as prior art of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents  
Y" document which is relevant to the prior art in the field of search or other special reason (as specified) and which is cited to understand the principle or theory underlying the invention  
Z" document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 February 1997

14.03.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patman 2  
NL - 2200 EV Rijswijk  
NL - (+31-70) 340-2000  
Fax (+31-70) 340-2016Authorized officer  
Schneider, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/EP 96/04720
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04 356 934 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 10 December 1992 see tables 2,3	1-8,11
X	DE 43 38 361 A (INST NEUE MATERIALIEN GENEINRU) 11 May 1995 see claims 15-18; example 1.5	1-8,11
X	EP 0 588 508 A (DOW CORNING) 23 March 1994 see page 5, line 14 - line 21; claim 1 see page 5, line 57 - page 6, line 4	1-8,11
X	EP 0 634 462 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 18 January 1995 see claims 1-6,8; examples	1-8,11
X	EP 0 666 349 A (BAYER AG) 9 August 1995 see column 3, line 36 - line 52 see column 4, line 2 - line 13 see line 31 - line 39; examples	1-8,11
X	EP 0 678 563 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP) 25 October 1995 see page 5, line 5 - line 25; claims 1,6; examples	1-8,11
P,X	EP 0 687 657 A (BAYER AG) 20 December 1995 see page 3, line 52; claims 1,5,10; table 2	1-8,11
X	DE 295 08 083 U (DEGUSSA) 26 October 1995 see page 8, line 3 - line 8; claims	1-8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 811, no. 163 (C-424), 26 May 1987 & JP 61 293232 A (ASAHI OPTICAL CO LTD), 24 December 1986, see abstract	1-8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 812, no. 297 (C-519), 12 August 1988 & JP 63 063726 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 22 March 1988, see abstract	1-8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 810, no. 292 (C-376), 3 October 1986 & JP 61 108639 A (MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO), 27 May 1986, see abstract	1-8,11
	---	-/--

Form PCT/ISA/210 (continuation of annex sheet) (July 1979)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/EP 96/04720
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 810, no. 230 (C-365), 9 August 1986 & JP 61 066726 A (MITSUBISHI KASEI VINYL CO), 5 April 1986, see abstract	1-8,11
P,X	EP 0 696 621 A (MITSUBISHI RAYON CO) 14 February 1996 see page 7, line 32 - line 40; claims 1,4,15	1-8,11

Form PCT/ISA/210 (continuation of annex sheet) (July 1979)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor Application No  
PCT/EP 96/04720

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0694801	23-11-83	AU-B- 549293 AU-A- 1446583 CA-A- 1198556 DE-A- 3374014 GB-A,B 2120227 HK-A- 959990 JP-A- 59011368 US-A- 4701218	23-01-86 17-11-83 31-12-85 12-11-87 30-11-83 23-11-90 20-01-84 20-10-87
EP-A-0202180	20-11-86	FR-A- 2581650 CA-A- 1272327 JP-A- 62292866 US-A- 4732787	14-11-86 31-07-90 19-12-87 22-03-88
WO-A-9307179	15-04-93	DE-A- 4133621 DE-D- 59207816 EP-A- 0607213 JP-T- 7502055 US-A- 5470910	22-04-93 13-02-97 27-07-94 02-03-95 28-11-95
JP-A-01240581	26-09-89	NONE	
JP-A-04356934	10-12-92	NONE	
DE-A-4338361	11-05-95	WO-A- 9513326 EP-A- 0728164	18-06-95 28-06-96
EP-A-0568508	23-03-94	US-A- 5368941 CA-A- 2104486 CN-A- 1084190 JP-A- 7026206 US-A- 5403535	29-11-94 01-03-94 23-03-94 27-01-95 04-04-95
EP-A-0634462	18-01-95	DE-C- 4323372 CA-A- 2127814 JP-A- 7150080 ZA-A- 9405091	15-12-94 14-01-95 13-06-95 15-01-96
EP-A-0666349	09-08-95	DE-A- 4402187 CA-A- 2140836	27-07-95 27-07-95

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor Application No  
PCT/EP 96/04720

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0666349		JP-A- 7238452	12-09-95
EP-A-0678563	25-10-95	JP-A- 7286115 US-A- 5565501	31-10-95 15-10-96
EP-A-0687657	20-12-95	DE-A- 4419574 CA-A- 2150653 FI-A- 952679 JP-A- 7331073 NO-A- 952192 US-A- 5584921	07-12-95 04-12-95 04-12-95 19-12-95 04-12-95 17-12-96
DE-U-29508083	26-10-95	DE-A- 19500673	18-07-96
EP-A-0696621	14-02-96	CA-A- 2159331 JP-A- 7258582 WO-A- 9521220	10-08-95 09-10-95 10-08-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. PCT/EP 96/04720	
ALLES WESSENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile
X	1-8, 11
P.X	1-8, 11
	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 010, No. 230 (C-365), 9. August 1986 &amp; JP 61 066726 A (MITSUBISHI KASEI VINYL CO.), 5. April 1986, siehe Zusammenfassung</p> <p>EP 0 696 621 A (MITSUBISHI RAYON CO) 14. Februar 1996 siehe Seite 7, Zeile 32 - Zeile 40; Ansprüche 1.4.15</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. PCT/EP 96/04720	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0094801	23-11-83
<p>AU-B- 549293 23-01-86</p> <p>AU-A- 1446583 17-11-83</p> <p>CA-A- 1198556 31-12-85</p> <p>DE-A- 3374014 12-11-87</p> <p>GB-A, B 2120227 30-11-83</p> <p>HK-A- 95990 23-11-90</p> <p>JP-A- 59011368 20-01-84</p> <p>US-A- 4701218 20-10-87</p>	<p>- Datum der Veröffentlichung</p>
<p>EP-A-0202180</p> <p>FR-A- 2581650 14-11-86</p> <p>CA-A- 1272327 31-07-90</p> <p>JP-A- 62292866 19-12-87</p> <p>US-A- 4732787 22-03-88</p>	<p>20-11-86</p>
<p>WO-A-9387179</p> <p>DE-A- 4133621 22-04-93</p> <p>DE-D- 59207816 13-02-97</p> <p>EP-A- 0607213 27-07-94</p> <p>JP-T- 7502055 02-03-95</p> <p>US-A- 5470910 28-11-95</p>	<p>15-04-93</p>
<p>JP-A-01240581</p> <p>KEINE</p>	<p>26-09-89</p>
<p>JP-A-04356934</p> <p>KEINE</p>	<p>10-12-92</p>
<p>DE-A-4338361</p> <p>WO-A- 9513326 18-05-95</p> <p>EP-A- 0728164 28-08-96</p>	<p>11-05-95</p>
<p>EP-A-0588508</p> <p>US-A- 5368941 29-11-94</p> <p>CA-A- 2104486 01-03-94</p> <p>CN-A- 1084190 23-03-94</p> <p>JP-A- 7826206 27-01-95</p> <p>US-A- 5403535 04-04-95</p>	<p>23-03-94</p>
<p>EP-A-0634462</p> <p>DE-C- 4323372 15-12-94</p> <p>CA-A- 2127814 14-01-95</p> <p>JP-A- 7150089 13-06-95</p> <p>ZA-A- 9405091 15-01-96</p>	<p>18-01-95</p>
<p>EP-A-0666349</p> <p>DE-A- 4402187 27-07-95</p> <p>CA-A- 2140836 27-07-95</p>	<p>09-08-95</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat.   
 v. A. Anmeldungen   
 PCT/EP 96/04720

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0666349		JP-A- 7238452	12-09-95
EP-A-0678563	25-10-95	JP-A- 7286115	31-10-95
		US-A- 5565501	15-10-96
EP-A-0687657	20-12-95	DE-A- 4419574	07-12-95
		CA-A- 2150653	04-12-95
		FI-A- 952679	04-12-95
		JP-A- 7331073	19-12-95
		NO-A- 952192	04-12-95
		US-A- 5584921	17-12-96
DE-U-29508083	26-10-95	DE-A- 19500673	18-07-96
EP-A-0696621	14-02-96	CA-A- 2159331	10-08-95
		JP-A- 7258582	09-10-95
		NO-A- 9521220	10-08-95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**